

# PHOTOCURABLE COMPOSITION

Publication number: JP2208305 (A)

Publication date: 1990-08-17

Inventor(s): MURATA KATSUhide; NAGAMORI SHIGERU; MAEDA TETSUO +

Applicant(s): MITSUI SHIPBUILDING ENG; SANYO CHEMICAL IND LTD +

Classification:

- international: B29C67/00; C07C69/54; C08F2/46; C08F2/48; C08F20/10; C08F20/30; G03F7/027; B29C67/00; C07C69/00; C08F2/46; C08F20/00; G03F7/027; (IPC1-7): B29C67/00; C07C69/54; C08F2/46; C08F20/30; G03F7/027

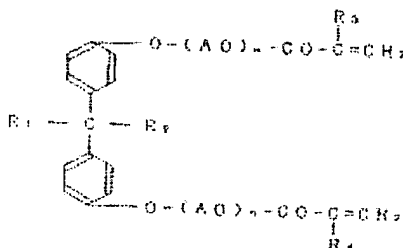
- European: C08F20/30

Application number: JP19890029260 19890207

Priority number(s): JP19890029260 19890207

## Abstract of JP 2208305 (A)

PURPOSE: To obtain the title composition which can give a cured product of a three-dimensional configuration excellent in dimensional accuracy without cracking and deformation in a process in which a step of curing that part of the composition which is irradiated with a light beam is repeated in sequence by using at least a specified amount of a specified (meth)acrylic ester. CONSTITUTION: By using at least 65wt.% (meth)acrylic ester of the formula (wherein R1-R4 are each H, CH3, C2H5 or CF3; A is an ethylene or propylene group; m and n are each 1-10), a photocurable composition used in producing a cured product of a three-dimensional configuration by curing that part of the composition which is irradiated with a light beam, curing an uncured part of the composition around the periphery of the cured product by similiary irradiating it with a light beam and repeating this procedure is obtained. Although a conventional photocurable composition has problems of forming distortions and cracks during the production of a cured product of a three-dimensional configuration and the poor dimensional accuracy of the obtained cured product when the composition is subjected to the above treatment, it is possible to obtain a cured product of a three-dimensional configuration of excellent dimensional accuracy without forming distortions or cracks and deformation.



Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-208305

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 F 20/30  
B 29 C 67/00  
C 07 C 69/54  
C 08 F 2/46  
G 03 F 7/027

識別記号

MMV

MDJ

5 0 2

庁内整理番号

8620-4 J

6845-4 F

8018-4 H

8215-4 J

7124-2 H

④公開 平成2年(1990)8月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

④発明の名称 光硬化性組成物

②特 願 平1-29260

②出 願 平1(1989)2月7日

⑦発 明 者 村 田 勝 英 千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船株式会社千葉研究所内

⑦発 明 者 永 森 茂 千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船株式会社千葉研究所内

⑦発 明 者 前 田 哲 夫 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑦出 願 人 三井造船株式会社 東京都中央区築地5丁目6番4号

⑦出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

⑦代 理 人 弁理士 船越 康弘

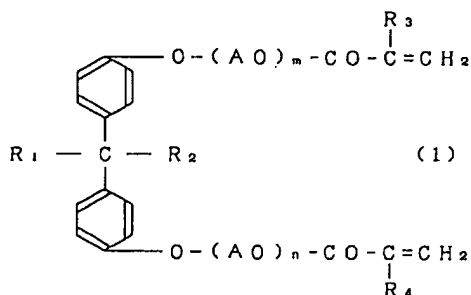
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光硬化性組成物

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 一般式(1)



[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は水素原子、メチル基、エチル基またはCF<sub>3</sub>基、Aはエチレン基またはプロピレン基、m、nは1~10である]で示される(メタ)アクリル酸エステルを65重量%以上含有してなる、光硬化性組成物に光束を照射して照射された部分を硬化させた後に硬化物の周辺部の未硬化の該光硬化性組成物を同様に光

束を照射して硬化させ、以後この工程を繰り返して立体形状の硬化体を製造する際に用いられる光硬化性組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、光硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、立体形状の硬化体を製造する際に用いられる光硬化性組成物に関する。

[従来の技術]

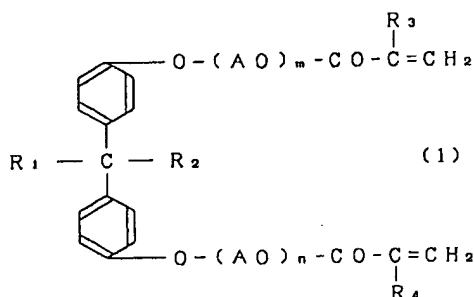
従来、塗料用、インキ用、接着剤用、感光樹脂版用などの光硬化性組成物が知られている。

[発明が解決しようとする課題]

しかし、従来の光硬化性組成物を光硬化性組成物に光束を照射して、照射された部分を硬化させた後に硬化物の周辺部の未硬化の光硬化性組成物に光束を照射して硬化させ以後これを繰り返して立体形状の硬化体を製造する際に用いると、立体形状の硬化体を製造中に硬化体に歪や亀裂が発生したり、硬化体が得られても、その寸法精度が劣るという問題があった。

[課題を解決するための手段]

本発明者らは、立体形状の硬化体の製造に適した光硬化性組成物を検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、一般式(1)



[式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ は水素原子、メチル基、エチル基または $\text{CF}_3$ 基、 $\text{A}$ はエチレン基またはプロピレン基、 $m$ 、 $n$ は1～10である]で示される(メタ)アクリル酸エステルを65重量%以上含有してなる、光硬化性組成物に光束を照射して照射された部分を硬化させた後に硬化物の周辺部の未硬化の該光硬化性組成物を同様に光束を照射して硬化させ、以後この工程を繰り返す

- 3 -

ロイル基1個当りの分子量が大きい物が好ましい。

オリゴマーとしては、例えば、分子量500～5000のポリプロピレングリコールまたはそのモノエーテル、モノエステルなどとポリイソシアネートと $\text{NCO}$ 過剰で反応させ更に水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルと反応させた物があげられる。

また、モノマーとしては、例えば、分子量2000未満のポリプロピレングリコールのモノエーテルおよび/またはモノエステルおよびアルキル(アルキル基の炭素数は通常1～20)フェノールのアルキレンオキシド付加物と(メタ)アクリル酸とのエステル化物があげられる。

本発明において、必要に応じて公知の光重合開始剤を配合することができる。光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンゾフェノン、メチルベンゾイルフォーマート、イ

ソプロピルチオキサントンなどがあげられる。

一般式(1)において、 $m$ 、 $n$ は1～10であり、好ましくは2～8である。 $m$ 、 $n$ が1未満であると室温で固体またはペースト状であり、立体形状の硬化体を製造するのに適さない。また、 $m$ 、 $n$ が10を越えると組成物の粘度が高くなったり、硬化体の硬度が低くなったりする。

一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルは公知の方法で製造することができる。例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどのビスフェノール類にエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドを付加させた後、(メタ)アクリル酸とエステル化することにより製造することができる。

本発明における組成物は必要に応じて、公知の光硬化性オリゴマー、モノマーと併用することができる。使用されるオリゴマー、モノマーは、特に限定されないが、組成物の粘度および硬化収縮率の観点から、粘度が低く、かつ、(メタ)アク

- 4 -

ソプロピルチオキサントンなどがあげられる。

本発明の組成物において、一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルの量は組成物の重量に基づいて65%以上、好ましくは70%以上である。65%未満では、硬化収縮率が大きくなり硬化体の製造中に歪や亀裂が発生したり、硬化体の寸法精度が低下する。

公知の光硬化性オリゴマー、モノマーの量は組成物の重量に基づいて0～35%、好ましくは0～30%である。

光重合開始剤の配合量は特に限定されないが、組成物の重量に基づいて通常、0.1～10%、好ましくは1.5～5%である。

本発明において、光硬化性組成物に光束を照射して、照射された部分を硬化させた後、硬化物の周辺部の未硬化の光硬化性組成物に同様に光束を照射して硬化させ、以後これを繰り返して立体形状の硬化体を製造する際には硬化装置が用いられる。用いられる硬化装置は、特に限定されないが、例えば、第1図に示したものがあげられる。すな

- 5 -

- 6 -

わち、攪拌機 10 を備えた容器 11 内に本発明の光硬化性組成物が収容され、その液面 13 に向けて光束 14 を照射するようにレンズ 15、ミラー 16、ミラー回転駆動装置 17、光源 20 等よりなる光学系が設けられている。

容器 11 内にはテーブル 21 が設置され、該テーブル 21 はエレベータ 22 により昇降可能とされている。これら駆動装置 17、エレベータ 22 はコンピュータ 23 により制御される。

上記装置により硬化体を製造する場合、まずテーブル 21 上の基板 21a を液面 13 よりもわずかな下方に位置させ、光束 14 を目的形状物の水平断面に倣って走査させる。この走査はコンピュータ制御されたミラー 16 の回転により行われる。

目的形状物の一つの水平断面（この場合は底面に相当する部分）のすべてに光を照射した後、テーブル 21 をわずかに下降させ、硬化物 24 の上に未硬化の光硬化性組成物を流入させた後、上記と同様の光照射を行う。この手順を繰り返すことにより、目的形状の硬化体が得られる。

- 7 -

を混合、溶解して本発明の光硬化性組成物を得た。  
実施例 2

本発明に係わる一般式(1)において、m、n がそれぞれ平均 8 であるメタクリル酸エステル 100 部およびベンジルジメチルケタール 3 部を混合、溶解して本発明の光硬化性組成物を得た。

実施例 3

本発明に係わる一般式(1)において、m、n がそれぞれ平均 2 であるアクリル酸エステル 70 部、分子量 2000 のポリプロピレングリコールモノブチルエーテルとイソホロンジイソシアネートとヒドロキシエチルメタクリレートとからのオリゴマー 30 部、ベンゾフェノン 2.5 部および 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 2.5 部を混合、溶解して本発明の光硬化性組成物を得た。  
比較例 1

本発明に係わる一般式(1)において、m、n がそれぞれ平均 2 であるアクリル酸エステル 60 部、ネオペンチルグリコールのプロピレンオキサイド 4 モル付加物とアクリル酸からのアクリル酸エス

また、光学系は光ファイバを採用してもよい。さらに、光学系は静止させ、容器 11 を移動させることによって光束 14 を液面 13 に対し相対的に移動させるようにしてもよい。

第 1 図では、光を液面の上方から照射するようにしているが、容器 11 の少なくとも所要箇所を光透過性とし、該容器 11 の底面や側面などから光を照射するようにしてもよい。この場合、テーブルは成形過程において徐々に上方に引き上げたり、側方に移動させたりすればよい。

[実施例]

以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の部は重量部を示す。

実施例 1

本発明に係わる一般式(1)において、m、n がそれぞれ平均 4 であるアクリル酸エステル 80 部、ノニルフェノールのエチレンオキサイド 2 モル付加物とアクリル酸とからのアクリル酸エステル 20 部およびベンゾインイソプロピルエーテル 4 部

- 8 -

テル 40 部、ベンゾフェノン 2.5 部および 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 2.5 部を混合、溶解して比較用の光硬化性組成物を得た。

試験例 1

実施例 1 から 3 および比較例 1、2 で得られた光硬化性組成物を第 1 図に示した硬化装置を用いて硬化体の製造試験をした。試験結果を表 1 に示す。

表 1

	試 験 結 果
実施例 1	硬化体に歪も亀裂もない。
実施例 2	同 上
実施例 3	同 上
比較例 1	硬化体に歪と変形がある。
比較例 2	硬化体に亀裂の発生が顕著である

[発明の効果]

本発明の光硬化性組成物は従来の光硬化性組成物と比べて、光硬化性組成物に光束を照射して照射された部分を硬化させた後に硬化物の周辺部の

未硬化の該光硬化性組成物を同様に光束を照射して硬化させ、以後これを繰り返して立体形状の硬化体を製造する際に用いると、得られた硬化体に歪や亀裂の発生がみられず、また、硬化体に変形もなく、寸法精度が優れている。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の光硬化性組成物を用いて立体形状の硬化体を得るための硬化装置の構成図である。

1 2 … 光硬化性組成物、 1 4 … 光束、  
1 6 … ミラー、 2 0 … 光源、  
2 1 … テーブル、 2 2 … エレベータ

特許出願人 三井造船株式会社  
三洋化成工業株式会社  
代理人 弁理士 船越康弘

- 1 1 -

### 第1図

